

学校编码: 10384 分类号\_\_密级\_\_  
学号: B200124001 UDC\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

**GW 方法和半导体准粒子能带结构**

**GW Method and  
Quasiparticle Band Structures of Semiconductors**

吕 铁 羽

指导教师姓名: 黄美纯

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩时间: 2007 年 9 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2007 年 8 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 ( ), 在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ( )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 日期: 年 月 日

导师签名: 日期: 年 月 日

# 目 录

摘 要	1
英文摘要	3
第一章 引论	6
§ 1.1 密度泛函	7
§ 1.2 格林函数理论	9
§ 1.3 LDA 存在的问题	10
§ 1.4 GWA 的优点	11
参考文献	13
第二章 理论	15
§ 2.1 格林函数和自能	15
§ 2.2 响应函数和极化函数	19
§ 2.3 Hedin 方程	20
§ 2.4 准粒子	21
§ 2.5 GW 近似	23
§ 2.6 数值计算	26
2.6.1 平面波基	27
2.6.2 局域化基	27
2.6.3 等离子极近似 (PPA)	28
§ 2.7 简化的 GW 理论	29
2.7.1 静态库仑空穴和屏蔽交换 (COHSEX) 近似	30
2.7.2 改进的 COHSEX 近似	31
2.7.3 紧束缚模型	32
2.7.4 准粒子局域密度近似	34
参考文献	36
第三章 计算程序介绍	38

§ 3.1 Abinit .....	39
§ 3.2 Paratec.....	43
<b>第四章 半芯态电子对硅和锗准粒子能带结构的影响 .....</b>	<b>47</b>
§ 4.1 导言 .....	47
§ 4.2 理论方法 .....	47
§ 4.3 结果 .....	49
§ 4.4 讨论 .....	53
§ 4.5 结论 .....	54
参考文献 .....	55
<b>第五章 Ba-VI<sup>B</sup>族化合物半导体准粒子电子结构.....</b>	<b>57</b>
§ 5.1 导言 .....	57
§ 5.2 计算参数 .....	57
§ 5.3 Ba-VIB 族化合物的能带结构 .....	61
§ 5.4 结果分析与小结 .....	73
参考文献 .....	77
<b>第六章 硅基超晶格Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>/Si .....</b>	<b>78</b>
§ 6.1 导言 .....	78
§ 6.2 理论和方法 .....	83
6.2.1 芯态效应.....	83
6.2.2 电负性差效应.....	84
6.2.3 对称性效应.....	84
6.2.4 准粒子近似.....	86
§ 6.3 Si 基材料模型 .....	87
§ 6.4 结果与讨论 .....	88
§ 6.5 结论 .....	92
参考文献 .....	94
作者博士期间发表和交流论文.....	96
致 谢 .....	97

# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese</b> .....	1
<b>Abstract in English</b> .....	3
<b>1. Introduction</b> .....	6
§ 1.1 Density functional theory.....	7
§ 1.2 Green function theory.....	9
§ 1.3 Problems with the LDA.....	10
§ 1.4 The merit of GWA.....	11
<b>References</b> .....	13
<b>2. Theory</b> .....	15
§ 2.1 The Green function and the self-energy.....	15
§ 2.2 The polarization and response function.....	19
§ 2.3 Hedin equations.....	20
§ 2.4 Quasiparticles .....	21
§ 2.5 GW approximation .....	23
§ 2.6 Numerical methods .....	26
2.6.1 Plane wave basis.....	27
2.6.2 Localized basis .....	27
2.6.3 The plasmon-pole approximation (PPA) .....	28
§ 2.7 Simplified GW theory.....	29
2.7.1 The static Coulomb-hole and screened-exchange (COHSEX) approximation.....	30
2.7.2 Improving the COHSEX approximation.....	31
2.7.3 Tight-binding models.....	32
2.7.4 Quasiparticle local density approximation.....	34
<b>References</b> .....	36
<b>3. Procedures</b> .....	38

§ 3.1 Abinit .....	39
§ 3.2 Paratec.....	43
<b>4. Effect of semicore orbits on the electronic bands of Si and Ge .....</b>	<b>47</b>
§ 4.1 Introduction .....	47
§ 4.2 Theoretical method .....	47
§ 4.3 Results.....	49
§ 4.4 Discussion .....	53
§ 4.5 Conclusion .....	54
References .....	55
<b>5. Quasiparticle electronic structures of Ba-VI<sup>B</sup> compounds.....</b>	<b>57</b>
§ 5.1 Introduction .....	57
§ 5.2 Calculational parameters .....	57
§ 5.3 Band structures of Ba-VI <sup>B</sup> compounds.....	61
§ 5.4 Results and Conclusion.....	73
References .....	77
<b>6. Si-based superlattices Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>/Si .....</b>	<b>78</b>
§ 6.1 Introduction .....	78
§ 6.2 Theoretical method.....	83
6.2.1 Core states effect.....	83
6.2.2 Electronegativity difference effect.....	84
6.2.3 Symmetry effect.....	84
6.2.4 Quasiparticle approximation.....	86
§ 6.3 The models of Si-based superlattices.....	87
§ 6.4 Results and Discussion.....	88
§ 6.5 Conclusion .....	92
References .....	94

Doctoral dissertation related journal articles and conference papers.....	96
Thanks.....	97

厦门大学博士论文摘要库



## 摘 要

电子能带结构能够给出一个固体材料的电子和光学特征。所以，计算材料的基态和激发态性质是凝聚态物理的一个主要目标。在过去的几十年间，通过标准密度泛函理论，固体材料的基态性质被广泛的研究。但是，激发态性质的从头算研究近十年来才广泛地开展。目前，最适合于各种系统激发态性质研究的方法是格林函数法。为了计算格林函数，我们必须计算非局域的能量相关的自能算符。类似于 Hartree-Fock 理论，激发能可以通过求单粒子的类薛定谔方程得到。交换和关联效应包含在自能算符中，费曼图能清楚地解释其物理意义。在本文中，格林函数理论，数值方法，简化格式及其在各种系统中的应用将一一描述。通过理论的推导和计算试验将表明 GW 方法能很好地近似求解自能。

全文分成六章。在第一章中，回顾了从头算和GW近似的历史，并指出GW近似的优点。第二章中，我们详细的介绍了GW近似的理论方法。从格林函数理论出发，导出Hedin方程组，做进一步的简化和使用适当的模型，得到GW近似的计算方法。第三章，我们简单的介绍了在本文研究过程中使用的两种计算程序：Abinit和Paratec。在第四章中，我们研究了Si和Ge的芯电子对准粒子能带的影响。经过计算得到：Si和Ge的芯电子对准粒子能带的影响很小；全电子计算结果不理想是因为没有处理好收敛性问题。第五章，我们计算了Ba-VIb化合物的准粒子性质，发现Ba的 4d电子对该类化合物的电子性质有很强的影响，不能将 4d电子简单地作为芯电子来处理。第六章，我们根据黄美纯教授提出的方法设计了一种新的Si基直接带隙材料—— $\text{Si}_{0.875}\text{Sn}_{0.125}/\text{Si}$ ，该超晶格最小带隙在 $\Gamma$ 点，准粒子带隙值为0.96eV。

本论文工作的创新点及主要成果有如下三点：

1. 指出在 Si, Ge 这种原子序数较小的 sp 系统中，半芯电子与价电子相互作用对自能修正影响可以忽略不计。目前，GW 修正计算主要是基于全电子的 LMT0 修正 (LMT0+GW) 和基于平面波赝势法 (PP) 的修正 (PP+GW)。大量研究显示：LMT0+GW 结果与实验值之间有明显误差，而 PP+GW 与实验结果吻合很好。有人提出：赝势法不能很好体现芯电子与价电子之间的相互作用，PP+GW 理想的结果实可能是凑巧得到地。我们重新构造 Si, Ge 的赝势，使赝势中的价态包含半芯态，

并做收敛性试验。计算结果表明：半芯电子与价电子之间的相互作用对准粒子能级没用显著地影响。并且发现，LMT0+GW 的结果不理想，可能是没有取足够多的导带引起的。

2. 重新计算 Ba-VIb 化合物，指出 BaO 为直接带隙半导体，最小带隙在 X 点；BaS、BaSe 和 BaTe 为间接带隙半导体。在准粒子计算中发现 Ba 的 4d 电子地加入，带隙显著增大。G.Q.Lin 等人最近经过研究认为：BaO，BaS，BaSe 和 BaTe 是直接带隙材料，带隙最小值在  $\Gamma$  点。经研究发现这一结论是错的，G.Q.Lin 等人计算时采用超原胞，导致布里渊区折叠，使 NaCl 结构中的 X 点折叠到简立方结构中的  $\Gamma$  点上，从而产生错误的结论。在计算中发现，将 Ba 的 4d 电子作为价电子考虑，其化合物能级明显变化，且准粒子带隙值与实验值能很好吻合。这表明，在 Ba 类化合物中，4d 电子的作用不能被忽视。

3. 我们设计出直接带隙 Si 基半导体  $\text{Si}_{0.875}\text{Sn}_{0.125}/\text{Si}$ ，并预测其带隙值为 0.96eV。Si 基直接带隙材料的设计和试验有重要的意义。但是，目前还不存在判定半导体材料带隙性质的理论依据。黄美纯教授研究了大量的半导体材料后，总结出判断一种半导体材料为直接带隙的三条规律：芯态效应、电负性差效应、对称性效应。根据这三条规律我们设计出超晶格  $\text{Si}_{0.875}\text{Sn}_{0.125}/\text{Si}$ 。经 PP+GW 计算，我们预测该材料的带隙值为 0.96eV。这为材料的生长实验提供了方向和理论基础。

关键词：密度泛函；准粒子；GW 近似

## Abstract

The electronic band structure gives important information about the electrical and optical properties of a solid. So, calculations of ground-state and excited-state properties of materials have been one of the major goals of condensed matter physics. Ground-state properties of solids have been extensively investigated for several decades within the standard density functional theory. Excited-state properties, on the other hand, were relatively unexplored in *ab initio* calculations until a decade ago. The most suitable approach up to now for studying excited state properties of extended systems is the Green function method. To calculate the Green function one requires the self-energy operator which is non-local and energy dependent. Like in Hartree-Fock theory, the excitation energies can be determined by solving a single-particle Schrödinger-like equation. Exchange and correlation effects are rigorously contained in the so-called self-energy operator, which has a clear interpretation in the picture of quasiparticles that closely mirrors the experimental situation. In this article the Green function theory, numerical methods for carrying out the self-energy calculations, simplified schemes, and applications to various systems are described. We describe the *GW* approximation which has turned out to be a fruitful approximation to the self-energy.

The thesis is divided into six chapters. In the first chapter, we review the history of *ab initio* calculations and *GW* approximation, and point out the merit of *GW* approximation. In chapter two, we elaborate the theories of *GW* approximation. The Hedin equations have been deduced from the theory of Green function. Then simplified the equations and adopted the appropriate models, we got the *GW* approximation. In chapter three, we introduce two codes—Abinit and Paratec, which were used to calculation in our work. In chapter four, we have studied the effect of Si's and Ge's core electrons in quasiparticle bands. The results show that the effect of semicore electrons can be ignored. Because all electron calculations didn't deal with the constringency, the results were not ideal. In chapter five, we have studied the

compounds of Ba-VIb. We found that the 4d electrons of Ba strongly impact the electric characters of the compounds. So, 4d electrons of Ba are not as core electrons in pseudopotential. In chapter six, we design the direct gap Si-based material-- $\text{Si}_{0.875}\text{Sn}_{0.125}/\text{Si}$  by the rules which were advanced by Prof. Meichun Huang. The minimum gap of the material at Gamma point, and quasiparticle gap is 0.96eV.

The main progresses of this work are listed as follows:

1. We point out that the effect of action between semicore electrons and valence electrons can be neglected in self-energy correct. Now, *GW* approximation is based on all electron calculation (LMTO+*GW*) and plane wave pseudopotential method (PP+*GW*). Some calculation results show that there is obvious difference between LMTO+*GW* and experimentation, but results of PP+*GW* agree well with experiments. To explain this inconsistency, it was proposed that the pseudopotential approach does not correctly describe the effect of core orbits in the self energy corrections to the energy gaps, resulting in overestimated corrections. And it is fortunate to get the good results for PP+*GW*. We renew to construct the pseudopotentials of Si and Ge, which valence electrons include the semicore electrons. And we perform the convergent tests. The results show that the valence only pseudopotential method does not suffer from large error from the neglect of core states. And the lack of the conduction bands induce the bad results of LMTO+*GW*.

2. After calculations, we get the results that BaO is direct gap semiconductor, which minimum gap at X, but BaS, BaSe and BaTe are indirect gap semiconductors. The 4d electrons of Ba strongly influence the electric properties of barium compounds. G.Q.Lin and coworkers took for that compounds of Ba-VIb were direct gap semiconductors. We found that they adopted super cell in calculations, which bring on folding Brillouin zone(BZ). X point in rocksalt structure fold to  $\Gamma$  point in cubic structure. This leads the error results. We found that the energy levels had obviously changed when 4d electrons of Ba were as valence electrons, and gaps of quasiparticle agreed well with the experimentations. It shows that the effect of 4d electrons of Ba could not be neglected in barium compounds.

3. We design a Si based direct gap material-- $\text{Si}_{0.875}\text{Sn}_{0.125}/\text{Si}$ , and forecast its gap

is 0.96eV. It has important significance for the materials of Si based direct gap. But there is no theory to judge the gap character of semiconductors. After studying a lot of materials, Prof. Meichun Huang advance three rules: core states effect, electronegativity difference effect, symmetry effect. Following the rules, we design a superlattice  $\text{Si}_{0.875}\text{Sn}_{0.125}/\text{Si}$ . The results of PP+GW calculation show that the superlattice energy gap is about 0.96eV. This can guide experiments.

Keywords: Density Functional Theory; Quasiparticle; GW approximation

## 第一章 引 论

过去几十年，基于密度泛函理论（DFT）<sup>[1, 2]</sup>的局域密度近似（LDA）<sup>[2]</sup>取得了巨大地成功。LDA被广泛地应用于晶格常数，模量，应力，能带结构等计算。但是DFT是基态的理论，对于材料基态性质的计算，其效果很好；对于激发态性质（如带隙，光学性质等）的计算结果总是不令人满意。

由Hedin提出的GW近似（单电子格林函数G，动力学屏蔽库仑相互作用W；GWA）<sup>[3]</sup>已经越来越受到大家地关注。与LDA相比，GWA在同一时期提出，由于令人恐怖的计算量，GWA一直受到冷落。随着计算机技术的迅猛发展，GWA的计算量慢慢地变成可以接受。目前，LDA计算的系统可以达到 1000 个原子，而GWA计算的系统一般不超过 10 个原子。为了减少计算量，GWA做了大量的简化和近似。在过去的十年中，GWA从一次叠代 $G_0W_0$ 发展到部分自洽叠代 $GW_0$ ，到全自洽叠代GW。这里的自洽并不是真正意义上的自洽。由于自能算符不是厄米的，所以自洽只是准粒子能量的自洽，而波函数始终保持不变。根据GW近似的这种特性必须寻找一个好的初始准粒子波函数和初始准粒子能量。经过大量的试验发现LDA的本征函数和本征能量与准粒子的本征波函数和本征能量能很好的吻合。特别是简单的sp系统中，LDA的本征函数与准粒子的本征函数重合率超过 99%。

经过数十年的发展，LDA的计算方法种类繁多，但大体上可以分为两类：全电子计算和平面波赝势法。所以基于LDA的GW近似计算大体分为：基于全电子的GW近似（LMTO+GW）和基于平面波赝势法的GW近似（PP+GW）。虽然都是GW近似，但是LMTO+GW和PP+GW对某些系统的计算结果有比较大的差别，这个问题有待进一步的研究。由于GW近似计算量太大，之前的GW近似主要用于简单的sp系统（如Si，Ge，GaAs，LiCl等）的研究。对于含有d，f电子的过渡金属和原子序数大的元素，以及系统中含有较多原子的团簇和超晶格的研究还很少。总的来说，GW近似



计算还是处于发展阶段。与国际上比较，国内在GW近似方面的研究处于起步阶段。目前，从文献上看<sup>[4, 5, 6]</sup>，只有黄美纯教授领导的小组有涉及该领域的研究，而且也处于起步阶段。

## 1.1 密度泛函

要确定固体电子能级，其出发点便是组成固体的多粒子系统的薛定谔方程：

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

其中 $\mathbf{r}$ 表示所有电子坐标 $\{\mathbf{r}_i\}$ 的集合；用 $\mathbf{R}$ 表示所有原子核坐标 $\{\mathbf{R}_j\}$ 的集合。

如果不考虑其他外场的作用，哈密顿量应包括组成固体的所有离子（原子核和电子）的动能和这些粒子之间的相互作用能，形式上写成

$$H = H_e + H_H + H_{e-N} \quad (1.2)$$

这里

$$H_e(\mathbf{r}) = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (1.3)$$

其中第一项为电子的动能；第二项为电子与电子间库仑相互作用能，求和遍及除 $i = i'$ 外的所有电子； $m$ 是电子质量。而

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} V_N(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \quad (1.4)$$

这里第一项为核的动能，第二项为核与核的相互作用能，求和遍及除 $j = j'$ 外的所有原子核， $M_j$ 是第 $j$ 个核的质量。电子和核的相互作用能形式上给出为

$$H_{e-N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i,j} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \quad (1.5)$$

式(1.1) ~ (1.5)构成了固体的非相对论量子力学描述的基础。

求解哈密顿量是计算凝聚态物理的一个主要问题。由于库仑相互作用项的存在,使得准确求解哈密顿量非常困难。对于小系统,如一个原子或小分子,可以用组态相互作用方法(configuration interaction method)<sup>[7,8]</sup>获得多粒子基态波函数。其波函数展开为斯莱特行列式(Slater determinants)<sup>[9]</sup>的和。这种方法能得到非常精确的基态波函数和能量。然而,随着系统规模的增大,这种方法的计算量呈指数倍增长。所以组态相互作用方法不能应用于计算大的系统,如大分子和固体材料等。对于激发态,小系统的计算量也非常大。在实际计算中,我们感兴趣的量,如总能,激发谱和单粒子算符期望值等,不需要知道波函数的所有信息。

近似理论通常关心如何找到一个好的库仑项单粒子近似。最早的近似理论是哈特利近似(Hartree approximation)<sup>[10]</sup>。在该方法中,用全电子的库仑势(哈特利势)取代了非局域库仑项。虽然,它能给出一些合理的结果。但是,由于其忽略了交换关联作用,在很多情况下,哈特利理论没办法给出合理的结果。1930年福克(Fock)提出了哈特利-福克近似(Hartree-Fock approximation, HFA)<sup>[11]</sup>。除了平均局域库仑势外,哈特利-福克近似还考虑了非局域的交流势,其反映了泡利不相容原理。对于有带隙系统的激发谱,哈特利-福克近似能给出合理的定性的结果。在计算原子这样的小系统时,哈特利-福克近似能得到很好的结果,但是,对于半导体和绝缘体材料,其带隙往往偏大。这是因为哈特利-福克近似忽略了关联作用。在原子系统中,关联作用贡献不大,但在固体系统中该项贡献很重要。哈特利-福克近似考虑了泡利不相容原理。相同自旋方向的两个电子不能靠的很近。而两个不同自旋方向的电子允许处于同一轨道,这导致很大的库仑能。关联作用使得两个电子保持一定的距离,同时每个电子的周围产生屏蔽空穴。屏蔽空穴降低了两个电子间的相互作用,从而降低了库仑能。由于屏蔽作用,电子从一个位置转移到相邻位置的能量大幅降低。因此,考虑关联作用将减少哈特利-福克近似的带隙值。在计算金属时,由于忽略了关联作用,哈特利-福克近似导致定性的错误。例如,在费米能级附近,



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库